

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04175277
PUBLICATION DATE : 23-06-92

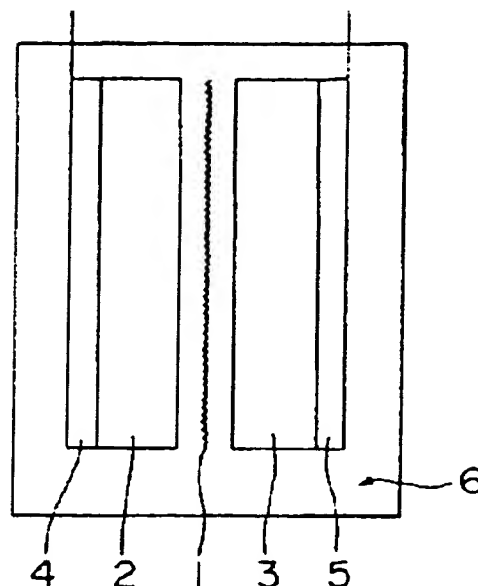
APPLICATION DATE : 09-11-90
APPLICATION NUMBER : 02304900

APPLICANT : MITSUI PETROCHEM IND LTD;

INVENTOR : KATSURA SHINRO;

INT.CL. : C04B 38/06 C01B 31/02 C04B 35/52 //
C08G 8/10 H01G 9/00 H01G 9/04

TITLE : CARBON POROUS MATERIAL,
PRODUCTION THEREOF AND
ELECTRIC DOUBLE LAYER
CAPACITOR



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain active carbon porous material useful for polarizable electrode of electric double layer capacitor by blending a water-soluble polymer consisting essentially of a resol type phenolic resin with a component comprising a lipophilic compound, etc., curing and carbonizing.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. resol type phenolic resin is sufficiently blended with 1-10 pts.wt. surfactant, 1-100 pts.wt. compound selected from an oxyalkylene compound shown by the formula (n is 2 or 3; $2 \leq x \leq 100$) and glycerol and 1-100 pts.wt. high-boiling lipophilic compound liquid at normal temperature while stirring and cured to give a material composition, which is molded, carbonized at $\geq 500^\circ\text{C}$ and activated to give active carbon porous material having $0.1\text{-}0.8\text{g/cm}^3$ bulk density and $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area. Further a pair of polarizable electrodes 2 and 3 comprising a separator 1 and the active carbon porous material and a pair of collector 4 and 5 are immersed in an electrolyte 6 to give an electric double layer capacitor.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.



U. S. Serial No. : 09-559,073

Requester's Name: Tim Vandy

Phone No. : 308.2540

Fax No. : N/A

Office Location: CP3-9A09

Art Unit/Org. : 1754

Group Director: MR FISHER

Is this for Board of Patent Appeals? No

Date of Request: JUNE 5 2002

Date Needed By: JULY 31 2002

(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

PTO-2002-3168

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH:

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 4-175,277 A
Language JP
Country Code JP
Publication Date JUNE 23, 1992
No. of Pages _____ (filled by STIC)

2. ☐ Article Author _____
Language _____
Country _____
3. ☐ Other Type of Document _____
Country _____
Language _____

Document Delivery (Select Preference):

☐ Delivery to nearest EIC/Office Date: 6-17-02 (STIC Only)
☐ Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
☐ Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Copy/Search

Processor: 6-6 PK
Date assigned: 6-6
Date filled: 6-6
Equivalent found: _____ (Yes/No)

Doc. No.: _____

Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 6-6-02
PTO estimated words: 15,390
Number of pages: 38
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: MC
Assigned: _____ Priority: K
Returned: _____ Sent: 6-6-02
Returned: 6-27-02

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?

YES (Yes/No)

Will you accept an English abstract?

No (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?

No (Yes/No)

End of Result Set

☐ Generate Collection

L7: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 23, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-256470

DERWENT-WEEK: 199231

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfg. porous carbon@ body for electric double layer capacitor - by mixing water soluble polymer contg. resol type phenolic resin and high b.pt. lipophilic cpd., hardening the resin and carbonising

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CODE

MITC

PRIORITY-DATA: 1990JP-0304900 (November 9, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04175277 A	June 23, 1992		019	C04B038/06

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP04175277A	November 9, 1990	1990JP-0304900	

INT-CL (IPC): C01B 31/02; C04B 35/52; C04B 38/06; C08G 8/10; H01G 9/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04175277A

BASIC-ABSTRACT:

Process comprises stirring (A) a water-soluble polymer contg. (a) resol-type phenolic resin and (B) a lipophilic cpd. which is liq. at room temp. and having a high b.pt., to obtain an oil-in-water type mixt.; hardening the resol-type phenolic resin to obtain a polymer compsn.; and carbonising the resulting polymer compsn. The component (A) pref. comprises by wt., 100 pts. of (a) resol-type phenolic resin, (b) 1-10 pts. of a surfactant, and (c) 1-100 pts. of a cpd. liq. at room temp. and having a high b.pt., selected from glycerol and oxyalkylene cpds. of formula $H(OCnH2nO)xH$, where $n = 2$ or 3 , $x = 2-100$. The polymer compsn. obtd. from (A) and (B) is carbonised at 500 deg.C or higher.

USE/ADVANTAGE - Provides a porous C body with high surface area and liq. permeable communicating pores. Suitable for stably-functioning capacitors, et

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: MANUFACTURE POROUS CARBON@ BODY ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR MIX WATER SOLUBLE POLYMER CONTAIN RESOL TYPE PHENOLIC RESIN HIGH LIPOPHILIC COMPOUND HARDEN RESIN CARBONISE

ADDL-INDEXING-TERMS:

PHENOL!

DERWENT-CLASS: A21 A35 A81 E36 L02 L03 V01 X16

⑫ 公開特許公報(A)

平4-175277

⑤ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)6月23日
C 04 B 38/06		G 7202-4G	
C 01 B 31/02	1 0 1	Z 6345-4G	
C 04 B 35/52		A 8821-4G	
// C 08 G 8/10	N B J	8215-4J	
H 01 G 9/00	3 0 1	7924-5E	
		7924-5E	
審査請求 未請求 請求項の数 27 (全19頁)			

⑭ 発明の名称 炭素多孔体及びその製造方法並びに電気二重層キャパシタ

⑮ 特 願 平2-304900

⑯ 出 願 平2(1990)11月9日

⑰ 発 明 者 桂 真 郎 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑱ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑲ 代 理 人 弁理士 佐藤 宗徳 外2名

PTO 2002-3168

S.T.I. C. Translations Branch

明 細 書

1 発明の名称

炭素多孔体及びその製造方法並びに
電気二重層キャパシタ

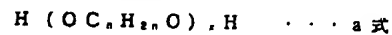
2. 特許請求の範囲

(1) 多数の通液性の連続気孔を有することを特徴とする炭素多孔体。

(2) レゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)、及び、常温で液体であり、かつ高沸点をもつ親油性化合物(B)とを十分に攪拌して水中油型混合物を形成し、次いでレゾール型フェノール樹脂を硬化させて重合体組成物を形成し、その後その重合体組成物を炭化することを特徴とする炭素多孔体の製造方法。

(3) レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部と、界面活性剤(b)1~10重量部と、常温で液体であり、かつ高沸点をもち、構造式が下記a式のオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)1~100重量部と、常温で液体であり、かつ高沸点をもつ親油性化合物(B)1~100重量部 とからなる成

分を、十分に攪拌混合後硬化せしめ重合体組成物を形成した後、500℃以上の温度で炭化することを特徴とする炭素多孔体の製造方法。

(但し、 $n=2$ または3、 $2 \leq x \leq 100$)

(4) 界面活性剤(b)がノニオン性界面活性剤であることを特徴とする特許請求の範囲第3項に記載の製造方法。

(5) 界面活性剤(b)のHLBが14以上であることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載の製造方法。

(6) 親油性化合物(B)が、流動パラフィンであることを特徴とする特許請求の範囲第3~5項のいずれに記載の製造方法。

(7) 親油性化合物(B)とオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)との配合比が、 $(B)/(c)=0.3 \sim 3$ の範囲にあることを特徴とする特許請求の範囲第3~6項のいずれに記載の製造方法。

(8) 親油性化合物(B)が重合体組成物中で

分散相として存在していることを特徴とする特許請求の範囲第3～7項のいずれかに記載の製造方法。

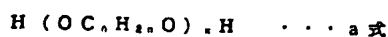
(9) 分極性電極として活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体としてレゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)、及び常温で液体であり、かつ高沸点を持つ親油性化合物(B)とから水中油型混合物を形成後、レゾール型フェノール樹脂(a)を硬化させ、その後炭化、賦活することによって得られた活性炭素多孔体を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

(10) レゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)が、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部、界面活性剤(b)1～10重量部、及び、常温で液体であり、かつ高沸点をもつオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)1～100重量部とからなることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の電気二重層キャパシタ。

(15) オキシアルキレン化合物がポリプロピレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第13又は第14項に記載の製造方法。

(16) オキシアルキレン化合物がジプロピレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第13～第15項のいずれかに記載の製造方法。

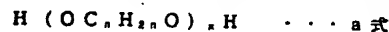
(17) 分極性電極として樹脂発泡体を炭化、賦活してなる活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、蒸発型発泡剤(d)0.1～20重量部、及び下記a式の構造式を有するオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)10～100重量部、及び硬化剤(e)1～20重量部を攪拌、混合後発泡硬化せしめて樹脂発泡体を成形した後、500℃以上の温度で炭化、賦活してなる活性炭素多孔体を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。



(11) 界面活性剤(b)が非イオン性界面活性剤であることを特徴とする特許請求の範囲第9又は第10項記載の電気二重層キャパシタ。

(12) 親油性化合物(B)が、流動パラフィンであることを特徴とする特許請求の範囲第9～11項記載の電気二重層キャパシタ。

(13) レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、蒸発型発泡剤(d)0.1～20重量部、及び、下記a式の構造式を有する常温で液体であり、かつ高沸点をもつオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)10～100重量部、及び硬化剤(e)1～20重量部を攪拌、混合後発泡硬化せしめて樹脂発泡体を成形した後、500℃以上の温度で炭化することを特徴とする炭素多孔体の製造方法。



(但し、 $n=2$ または 3 、 $2 \leq x \leq 100$)

(14) オキシアルキレン化合物がポリエチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の製造方法。

(但し、 $n=2$ または 3 、 $2 \leq x \leq 100$)

(18) オキシアルキレン化合物がポリエチレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第17項記載の電気二重層キャパシタ。

(19) オキシアルキレン化合物がポリプロピレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第17又は第18項に記載の電気二重層キャパシタ。

(20) オキシアルキレン化合物がジプロピレングリコールであることを特徴とする特許請求の範囲第17～第19項のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

(21) 分極性電極が活性炭素多孔体からなり、集電体が導電性良好な炭素板からなり、分極性電極と集電体とが炭素及び/または易炭素化接着剤で接着されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

(22) 活性炭素多孔体が樹脂発泡体を炭化、賦活することにより製造されたものであることを特徴とする特許請求の範囲第21項に記載の電気

二重層キャパシタ。

(23) 樹脂発泡体がフェノール樹脂発泡体であることを特徴とする特許請求の範囲第21又は第22項に記載の電気二重層キャパシタ。

(24) 活性炭素多孔体と炭素板とを易炭素化接着剤で接着した後、不活性雰囲気下で500℃以上の温度で炭化して、活性炭素多孔体と炭素板とを接合することを特徴とする特許請求の範囲第21～23項のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

(25) 易炭素化接着剤が、フラン樹脂、もしくは、フェノール樹脂を主成分とするものであることを特徴とする特許請求の範囲第24項記載の電気二重層キャパシタ。

(26) 接着剤の1成分として炭素粉末及び/または、炭素繊維が含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第24項または25項に記載の電気二重層キャパシタ。

(27) 電解液が有機電解液であることを特徴とする特許請求の範囲第21～26項のいずれか

有しており、細胞間には炭化時に生じるガスを系外に放出するための通路として通常炭素薄膜に小さい穴が形成されている。しかし、この穴は水が自由に出入りするには小さすぎるため、上記方法で製造された炭素多孔体は水に浸漬した際気泡が残存し、水の上に浮く。

このことは、炭素多孔体を水中で使用される触媒フィルターとして使用する場合、不利である。

連続気泡率の高い炭素多孔体を製造する方法については既に多くの提案がある。

特開昭61-186209号には、液状フェノール樹脂、粉末状フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、および澱粉等の気孔形成剤とからなる混合物を炭化することにより炭素多孔体を製造する方法が開示されている。

しかし、この方法では多孔体の気孔は気孔形成剤たる粉体の粒系で決定される。従って、細かい気孔を有する炭素多孔体を製造する場合、細かい、従って嵩高い粉体を使用する必要がある。この嵩高い粉体を少量の液状樹脂で濡らし、均一に分散

に記載の電気二重層キャパシタ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は炭素多孔体及びその製造方法並びに電気二重層キャパシタに関する。更に詳しくは、連続気泡率の高い炭素多孔体とその製造方法、並びに、炭素系の分極性電極を使用し、従来の鉛蓄電池、Ni-Cd電池等の二次電池等と同等の用途に使用可能な大容量電気二重層キャパシタに関する。

[従来の技術]

レゾール型フェノール樹脂と親油性化合物、例えば、フロン化合物とを混合後、フロン化合物を気化せしめてフェノール樹脂多孔体を形成することは、公知であり、更にそのフェノール樹脂発泡体を炭化することにより炭素多孔体が得られることも、特開昭62-132715号等により公知である。

このような方法で得られた炭素多孔体は、気泡と気泡を囲む炭素薄膜とで形成される細胞構造を

させるには、特別の装置を必要とし、しばしば気孔の分散が均一でない多孔体を生じやすい。以上の理由で、この方法は細かい気孔の炭素多孔体の製造に適しているとは言えない。

米国特許3859421号には、液状フェノール樹脂とポリアルキレングリコールとからなる混合物を炭化して炭素多孔体を製造する方法が開示されている。この方法では、気孔形成物質はポリアルキレングリコールであるが、気孔径を調節する理論、方法は明確でなく、多くの場合、気孔径をある範囲に調節することは困難である。

特開平2-164709号には、連続相の中に重合先駆物質が存在する水中油型乳液から炭化性ポリマー構造体を形成し、該炭化性ポリマーを炭化することにより炭素多孔体を製造する方法が開示されている。この方法は、粒径の調節された連続気孔を形成する方法としては好ましい方法であるが、この特許明細書に開示された方法では、水中油型の乳液の安定性が劣り、しばしば水分と油分とが相分離を生じて、良好な炭素多孔体を

安定的に製造できないということが判明した。

ところで、近年、電子機器のバックアップ用電源として、長寿命で高速充放電が可能な電気二重層キャパシタが用いられている。

電気二重層キャパシタは通常は例えば図1に示した本発明の例を参考に説明すれば、非電子伝導性でイオン透過性の多孔性セパレータ1を介して一対の炭素材料2、3からなる分極性電極が配置されてなり、分極性電極の外側には集電体4、5が配置されており、かつその電極及びセパレータ1には電解液6が含まれている、このような基本セルから構成されてなるものである。

この種の分極性電極に用いられている炭素材料としては、① 活性炭粉体と電解液とを混合したものを分極性電極として使用するもの、あるいは② 活性炭繊維を分極性電極として使用するもの等が知られている。しかし、前者は天然物を原料とする点から品質が一定しないという問題があり、さらに粉末を固めたものであるため、活性炭粒子間の接触抵抗が大きくなり、従ってキャパシタへ

の充放電時に大電流を流した場合、内部発熱が大きくなり、大容量キャパシタ用途には採用が困難である。また、②の活性炭繊維を分極性電極として用いたものでは、繊維状であるところからその嵩比重が大きくなり、従って、単位容量当り静電容量が大きくできないという致命的な欠点があった。また、活性炭繊維は繊維方向の電気抵抗率は小さいものの、繊維間の電気抵抗は接触抵抗ゆえに大きくなり、①と同様に大電流を流した場合に発熱しやすいという問題を有していた。分極性電極の内部抵抗は電気二重層キャパシタの容量を減少させるものであり、かつ発熱により電池に問題を生じる恐れがあるため、できるだけ小さいことが望まれる。

また、上記の特開昭61-186209号記載の炭素多孔体の場合には気孔が粗く、そのため見かけの表面積は小さくなる。このような炭素多孔体から、製造された電気二重層キャパシタの性能は十分でない。

さらに、上記米国特許3859421号記載の

炭素多孔体の場合には、製造された電気二重層キャパシタの品質は一定しないという問題を残している。

また、前述したように、電気二重層キャパシタでは、内部抵抗の減少、静電容量の均一化のために分極性電極に集電体を積層する。集電体としては、電解液に侵されず、導電性が良好であり、かつ分極性電極である活性炭多孔体と接着剤で強固に接着せらるるものでなければならない。また、接着剤も同様に電解液に侵されず、導電性が良好で、集電体と分極性電極とを固着せしめるものでなくてはならない。

かかる観点から鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明の第1の目的は、水、溶剤等の液体成分に浸漬した場合、それらが容易に速やかに効率よく浸透し、しかも浸漬液との単位重量当りの接触面も極めて広い炭素多孔体を提供する。

第2の目的は、連続気孔を有し、水、溶剤等の液体成分が気孔内部まで浸透する炭素多孔体を、

安定的に製造でき、連続気孔の気孔径調節も可能な炭素多孔体の製造方法を提供することにある。

第3の目的は、静電容量が高く、製造が容易で製品品質も安定化できる電気二重層キャパシタを提供することにある。

本発明の第4の目的は、内部抵抗が低く、経時劣化の少ない電気二重層キャパシタを提供することにある。

[課題を解決するための手段]

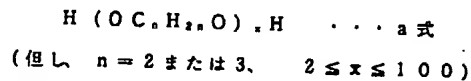
本発明は前記した課題を解決するために以下の様な構成とした。

すなわち第1の発明は、多数の通液性の連続気孔を有することを特徴とする炭素多孔体とした。

第2の発明は、レゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)、及び、常温で液体であり、かつ高沸点を持つ親油性化合物(B)とを充分に攪拌して水中油型混合物を形成し、次いでレゾール型フェノール樹脂を硬化させて重合体組成物を形成し、その後その重合体組成物を炭化することを特徴とする炭素多孔体の製造

方法とした。

特に第2の発明は、その中でも、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部と、界面活性剤(b)1~10重量部と、高沸点をもち、構造式が下記a式のオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)1~100重量部と、高沸点をもつ親油性化合物(B)1~100重量部、とかなる成分を、充分に攪拌混合後硬化せしめ重合体組成物を形成した後、500℃以上の温度で炭化することを特徴とする、と更に好ましい。



第3の発明は、分極性電極として活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体としてレゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)、及び常温で液体であり、かつ高沸点を持つ親油性化合物(B)とから水中油型混合物を形成後、レゾール型フェノール樹脂(a)を硬化させ、その後炭化、賦活

樹脂発泡体を成形した後、500℃以上の温度で炭化、賦活してなる活性炭素多孔体を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

第6の発明は、分極性電極が活性炭素多孔体からなり、集電体が導電性良好な炭素板からなり、分極性電極と集電体とが炭素及び/または易炭素化接着剤で接着されていることを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

なお、本明細書中で、「賦活」とは単位質量当りの比表面積を増加させることをいう。

また、「細胞構造」とは、樹脂内に分散された発泡剤を、気化または分散させることにより、樹脂内に細胞状の空孔を無数に形成せしめた多孔構造をいう。細胞とはその空孔をいう。

「活性化」とは炭素多孔体を更に多孔質化して比表面積を増加させ、電解液に浸漬させた際の電解液との接触可能面積を増加させ、電解イオンの吸引性を向上させることをいう。

以下本発明を具体的に説明する。

〈第1の発明〉

することによって得られた活性炭素多孔体を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタとした。

第4の発明は、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、蒸発型発泡剤(d)0.1~20重量部、及び上記a式の構造式を有するオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)10~100重量部、及び硬化剤(e)1~20重量部を攪拌、混合後発泡硬化せしめて樹脂発泡体を成形した後、500℃以上の温度で炭化することを特徴とする炭素多孔体の製造方法とした。

第5の発明は、分極性電極として樹脂発泡体を炭化、賦活してなる活性炭素多孔体を用いた電気二重層キャパシタにおいて、活性炭素多孔体として、レゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対し、蒸発型発泡剤(d)0.1~20重量部、及び上記a式の構造式を有するオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)10~100重量部、及び硬化剤(e)1~20重量部を攪拌、混合後発泡硬化せしめて

第1の発明は多数の通液性連続気孔を有する炭素多孔体でなる。

このような炭素多孔体は、触媒、フィルターとして、あるいは電気二重層のキャパシタの分極性電極として広い用途が認められる。

このような炭素多孔体は、例えば上記の第2の発明によって得ることができる。

〈第2の発明〉

第2の発明によれば、炭素多孔体の製造に際し、基本的にはレゾール型フェノール樹脂(a)を硬化、炭化する。

本発明で用いられるレゾール型フェノール樹脂(a)とは、例えばフェノール1モルとホルマリシ1~3モルをアルカリ性触媒、例えばNaOH、KOH、Ca(OH)₂、Ba(OH)₂、NH₂(CH₂CH₃)₂、NH(CH₂CH₃)₂、N(CH₂CH₃)₃等の存在下で、80~100℃に加熱することにより縮合させ、次いで固形分が60~80%になるまで減圧下で水を留去して得られた、常温での粘度が1000~20000

c p s の液状物である。

本発明によれば、上記のようなレゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)と親油性化合物(B)との混合物を硬化させる。

レゾール型フェノール樹脂(a)を主成分とする水溶性重合体(A)中には、上記のレゾール型フェノール樹脂(a)の他にも、例えば分散剤となる界面活性剤(b)、親水性のオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)、また、好ましくはレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化剤(e)が含まれていると好ましい。

ただし、フェノール樹脂(a)など、水溶性重合体(A)を構成する各成分と、親油性化合物(B)との混合順序は問題にならない。

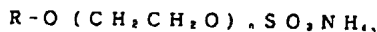
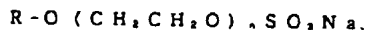
レゾール型フェノール樹脂(a)とともに用いる界面活性剤(b)は、水溶性重合体(A)中にあって、親油性化合物(B)を安定に分散させる働きをなすもので、好ましくは、非イオン系界面

活性剤又は陰イオン系界面活性剤等が使用できる。

非イオン系界面活性剤の好ましい具体例としては、ポリオキシアルキレン高級アルコールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステルのフェノール変性物、及びポリオキシアルキレンソルビタン高級脂肪酸エステル等が用いられるが、特に、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステルのフェノール変性物、及びポリオキシアルキレンソルビタン高級脂肪酸エステルが好ましく用いられる。上記において、高級脂肪酸としては、例えば、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、アラギン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、ダイズ油、ヒマシ油等が好適である。

本発明で用いることのできる陰イオン性界面活性剤とは、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレン

スルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン系縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができる。これらのうちでは、前記した非イオン性界面活性剤との相溶性があり、レゾール型フェノール樹脂の特性を損なわず、かつ製泡力のあるものとして、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、例えば、



(ここでRは炭素数6ないし20の炭化水素)

等が好ましく、なかでも、ヒマシ油系非イオン性界面活性剤との相溶性が優れ、かつ製泡力の良いヒマシ油にエチレンオキサイドを好ましくは2ないし10モル付加させたものの硫酸エステル塩が最も好ましい。

本発明における界面活性剤(b)の好ましい配合量は、レゾール型フェノール樹脂100重量部に対し、0.1ないし30重量部、好ましくは1ないし10重量部の範囲である。界面活性剤の量が少なすぎると、親油性化合物(B)の分散が不良となり、相分離を生じるようになる。

一方、界面活性剤(b)の量が多すぎると、レゾール型フェノール樹脂の硬化特性に悪影響を与えるようになる。

水溶性重合体(A)中には通常、レゾール型フェノール樹脂(a)を硬化する硬化剤(e)が含まれる。

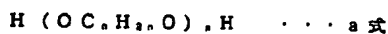
本発明でレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化に用いられる硬化剤(e)とは、公知の種々の強酸化性化合物、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン

酸、ピロリン酸、ポリリン酸等の無機酸、フェノールスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、メタクレゾールスルホン酸、レゾルシノールスルホン酸、ブチルスルホン酸、プロピルスルホン酸などの有機酸あるいはこれらの混合物を挙げることができる。硬化剤の使用量は通常レゾール型フェノール樹脂100重量部に対し3～30重量部である。

上記のような硬化剤(e)と併せ、本発明では常温で液体であり、かつ高沸点を持つ親水性化合物、すなわちオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)を用いる。

尚、ここでいう高沸点化合物とは、その沸点がレゾール型フェノール樹脂(a)の硬化の際の加熱温度範囲より高いことを意味し、好ましくは100℃以上の沸点を有する化合物をいう。

このようなオキシアルキレン化合物とは、例えば下記a式で表すことができる。



但し、nは2または3を表し、xの範囲は次式

常温で非液体の水溶性化合物、例えば重合度が100を超えるポリエチレングリコール、PVA等は常温でのレゾール型フェノール樹脂(a)との分散性が劣り、本発明では使用できない。たとえレゾール型フェノール樹脂(a)とこれらの水溶性化合物とを高温度で混合したとしても常温での粘度が高く、本発明では使用し難い。

なお、化合物(c)はその沸点が低いと、レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化工程で気化発泡する恐れがあり、活性炭素多孔体中に粗大な細胞が形成される恐れがあるため、好ましくない。

上記のような化合物でなる水溶性重合体(A)に併せ、本発明では常温で液体であり、かつ高沸点を持つ親油性化合物(B)を用いる。

尚、本発明でいう高沸点化合物とは、上記同様に、その沸点がレゾール型フェノール樹脂硬化の際の加熱温度範囲より高いことを意味し、好ましくは100℃以上の沸点を有する化合物をいう。

具体的には例えば、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、灯油、流動パラフィン、

で表せる。

すなわち、 $2 \leq x \leq 100$ で表せる。

さらに具体的には、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、重合度100未満のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、重合度100未満のポリプロピレングリコール等を挙げることができる。本発明では(c)の化合物としては、ジプロピレングリコール、分子量が300～800のポリプロピレングリコール、グリセリンがレゾールとの相溶性がよく、かつ系の粘度を大きく変動させないため好ましい。

この化合物(c)のレゾール型フェノール樹脂(a)100重量部に対する配合量は、通常1～100重量部、好ましくは10～80重量部の範囲である。

親水性化合物すなわち化合物(c)の量が少なすぎると、以下で述べる親油性化合物(B)の水中油型としての分散性が劣り、一方上記量を超えると、レゾールの硬化特性が劣るようになる。

鉱物油等の直鎖状、または分枝状アルキル化合物、トルエン、キシレン等の環状アルキレン化合物等を挙げることができる。これらのうちでは流動パラフィンがレゾールと粘度が近似し、混合した際安定な水中油型分散系を作ることができるため好ましい。

この親油性化合物(B)のレゾール型フェノール樹脂100重量部に対する配合量は通常1～100重量部、好ましくは10～80重量部の範囲である。

親油性化合物(B)の量が少な過ぎると、炭素多孔体の多孔構造としての利点がなくなり、得られる活性炭素多孔体の性能が劣る。また、製造しにくくなる。一方上記量を超えると、レゾールの硬化特性が劣るようになる、炭化時に収縮が大きく、クラックが発生しやすいため、好ましくない。

本発明では親油性化合物(B)と化合物(c)とは同等の配合量であることが好ましい。従って、親油性化合物(B)と化合物(c)との配合比(B)/(c)は0.3～3の範囲にすることが

好ましく、この範囲を外れると、水中油型分散体の安定性が劣るようになる。

本発明では、例えば、上記レゾール型フェノール樹脂(a)、界面活性剤(b)、常温で液体の高沸点水溶性化合物、すなわち、化合物(c)、硬化剤(e)などからなる水溶性重合体(A)と、常温で液体の高沸点親油性化合物(B)とを攪拌混合後重合体混合物を加熱して硬化させる。混合順序は問題ならない。硬化は、常温ないし100℃の範囲、好ましくは、50ないし90℃の範囲で実施される。

本発明で上記(a)(b)(c)(e)(C)(D)成分を混合する方法としては、好ましくは、高速で回転する攪拌翼を持ったミキサー等で連続的にまたは回分的に逐次または同時に混合する方法を採用することができる。

本発明ではこの攪拌操作により親油性化合物(B)が化合物(c)中に分散した状態が形成される。この親油性化合物(B)の分散状態で、得られる活性炭素多孔体の気孔径が決定する。本発

焼成時の昇温速度は特に制限はないものの、一般に樹脂の分解が開始される200~600℃付近にかけては徐々に行うほうが好ましい。

{賦活方法}

このようにして得られた炭素多孔体は、さらに賦活処理を施して活性化するとよい。炭素多孔体の賦活は、炭素多孔体を酸化性ガス、または、酸化性ガスと不活性ガスとの混合気体の雰囲気下で加熱して行われる。

加熱温度は700~1200℃、好ましくは800~1200℃がよい。加熱処理温度が低すぎると賦活が充分に進行せず、比表面積の小さなものしか得られない。一方、処理温度が高すぎると、樹脂炭化物に亀裂が入りやすくなる。

酸化性ガスとしては、活性炭の賦活処理に使用される従来公知の各種酸素含有気体、例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素等を言うが、酸素または水蒸気などが好ましく用いられる。これらは通常操作しやすいように、不活性ガス、例えば、燃焼ガス、N₂ガス等と混合して用いる。

明において気孔径を調節する方法としては、界面活性剤(b)の種類、量、攪拌時の攪拌速度、組成物の粘度等が挙げられるが、回転速度の調整により、希望する径の気孔を求める方法が調節が容易であるため好ましい。

上記のような方法により、レゾール型フェノール樹脂(a)が硬化した樹脂硬化物が得られる。

{炭化方法}

本発明では、このようにして得た樹脂硬化物をそのまま、もしくは切削して板状体とした後、非酸化性雰囲気下で焼成して炭化して炭素多孔体とし、必要に応じて賦活処理を行うとよい。

非酸化性雰囲気下での焼成とは、すなわち、減圧下または、Arガス、Heガス、N₂ガス、ハロゲンガス、アンモニアガス、水素ガス、一酸化炭素、あるいはこれらの混合ガス等の中で、好ましくは500℃~1200℃、好ましくは、600℃~900℃の温度で焼成するとよい。

このようにして樹脂硬化物は炭素化され、炭素多孔体を得られる。

不活性ガスと酸化性ガスとの混合比は、処理温度に応じて決定されるが、作業性を考慮すると、不活性ガス1モルに対し、酸化性ガスは0.01~0.5モル、好ましくは0.1~0.3モルの割合で混合される。

酸化性ガスあるいは混合ガスへの暴露時間は酸化性ガスの濃度、処理温度によって左右されるが、目安としては、炭素多孔体の形状が損なわれない範囲とすることが必要である。

このようにして得られた炭素多孔体は、連続気泡率が高く、水の浸透が容易であり、簡単な操作で水、溶剤が気孔内部に充填する。

このような方法で得られた炭素多孔体は、第3の発明に該当する電気二重層キャパシタの分極性電極として直接に用いることができる。

{第3の発明}

{活性炭素多孔体の特質}

第3の発明に該当する電気二重層キャパシタで用いることのできる活性炭素多孔体は、嵩密度が0.1~0.8g/cm³、好ましくは0.2~

0.7 g/cm³、更に好ましくは0.3~0.6 g/cm³の範囲にある。この範囲の高密度を有する活性炭素多孔体は強度が高く、自立性があり、組立加工時に破損する恐れが少なく、かつ内部抵抗が小さい。更に高密度が大い単位容積当りの静電容量を高くできる。しかし、高密度があまり高くなりすぎると、炭化、賦活時に亀裂を生じやすくかつ多孔体内部が賦活されにくくなる。

本発明で用いることのできる活性炭素多孔体は比表面積が500 m²/g以上である。比表面積が小さすぎると、単位重量当りの静電容量が小さくなり本発明の目的に合致しなくなる。

また、本発明で使用する活性炭素多孔体の炭素含有量は好ましくは85~95重量%の範囲にある。炭素含有量が小さくなると電気比抵抗が高くなり、本発明の目的から外れる。一方、炭素含有量が高くなり過ぎると、活性炭素多孔体の官能基が小さくなるためか、静電容量も悪くなる。

{集電体}

本発明で使用する活性炭素多孔体からなる分極

性電極の少なくとも片面には通常、固有抵抗を軽減する目的で、活性炭素多孔体より導電性の良好な材料で集電体を形成する。この集電体に用いることのできる材料としては、例えば、Al、Ni、Ti、Ta、Nb、Ru、Au、Ag、Pt等の金属、金属炭化物、窒化物、SUS、あるいは黒鉛、グラッシーカーボン等の炭素材料等を挙げることができる。集電体としては、上記材料を箔、網状態、織布等の形状で使うことができる。また、プラズマ溶射、メッキ、スパッタリング、塗装等の方法で活性炭素多孔体上に形成する方法を取ることもできる。

{電解液}

本発明に用いることのできる電解質としては、例えば無機または有機の酸、アルカリ、あるいはこれらの塩の水溶液、例えばHCl、H₂SO₄、H₃PO₄、KOH、NaOH、LiOH、KCl、NaCl等の水溶液を用いることができる。非水溶液系としては、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、1,2-ジメトキエタン、ジメ

トが望ましい。

{電気二重層キャパシタ}

本発明の電気二重層キャパシタの構成は、基本的には通常次のような構成でなる。すなわち、第1図に示すように、セパレータ1と、活性炭素多孔体でなる1対の分極性電極2、3と、1対の集電体4、5とが電解液6に浸漬している。電解液6中で分極性電極は2、3はセパレータ1を間に互いに対向し、集電体4、5はその分極性電極2、3を更に外側から挟んで分極性電極2、3に接着し、分極性電極2、3に導通している。

{操作}

本発明の電気二重層キャパシタは、1対の集電体の内の一方を正極、他方を負極にして所定電圧を印加して充電すればよい。

{第4の発明}

上記の第1の発明の炭素多孔体は、第3の発明にあたる炭素多孔体の製造方法によっても製造することができる。

本発明でも、第2の発明と同様に、基本的には

チルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の有機溶媒にClO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、AsF₆⁻、AlCl₄⁻、CF₃SO₃⁻等の金属塩、アルキルアンモニウム塩からなる電解液、例えばホウフッ化リチウム、テトラメチルアンモニウムパークロレート、テトラブチルアルミニウム4フッ化ほう酸塩、テトラシアノエチルアンモニウムパークロレート、トリフロロメタンスルホン酸テトラアルキルアンモニウム等を1リットル中に数モル含有させた電解液を使用することができる。

{セパレータ}

本発明のキャパシタに用いることのできるセパレータとしては、電子伝導性がなく、かつイオン透過性を示すものであればどのようなものでも使用可能である。具体的には、プラスチックの多孔フィルム、あるいは、不織布、紙等が使用される。セパレータは、内部抵抗を減少する目的からは、できるだけ薄く、かつ電解液中に浮遊する炭素粒子による短絡を防ぐ目的からは、孔径が小さいこ

レゾール型フェノール樹脂(a)を、発泡剤(e)、オキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)、硬化剤(d)などと混合して発泡、硬化させ、炭化する。

第3の発明で用いるレゾール型フェノール樹脂(a)は、第2の発明で用いたものと同様である。

レゾール型フェノール樹脂(a)を発泡させる発泡剤は、蒸発型の発泡剤(e)である。

本発明でいう蒸発型の発泡剤(e)とは、常温近くに沸点を有する好ましくは油溶性の液体で、具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等のパラフィン系炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、フロン123b等のハロゲン化炭化水素、エーテル及びこれらの混合物を挙げることができる。これらのうちではペンタン、フロン123bが沸点が30~40℃の範囲にあり、レゾール型フェノール樹脂(a)の硬化温度の範囲にあるため、最も好ましい。

本発明においては、レゾール型フェノール樹脂

100重量部、好ましくは5~50重量部の範囲である。化合物(c)の量が少なすぎると、連続気孔率が低下し、一方上記量を越えると、レゾール型フェノール樹脂の硬化特性が劣るようになるため好ましくない。

フェノール樹脂の発泡体の製造は、前記したレゾール型フェノール樹脂(a)に、蒸発型発泡剤(e)、硬化剤(d)、化合物(c)を、一挙にもしくは逐次に混合攪拌し、得られたクリーム状物例えば保温された金型内もしくは、2重帯状コンベヤー上に供給し、発泡硬化させ、必要に応じて切断して樹脂発泡体を得ることができる。

なお、このようにして得られた樹脂発泡体は、上記第2の発明に準じて炭化し、更に好ましくは上記第2の発明の説明の中で記載した方法に準じて賦活するとよい。

このような方法で得られた炭素多孔体は、第5の発明に該当する電気二重層キャパシタの分極性電極として直接に用いることができる。

(第5の発明)

(a)に対する蒸発型発泡剤(e)の配合量は、0.1ないし20重量部、好ましくは0.5ないし15重量部の範囲である。蒸発型発泡剤(e)が上記量より少ないと発泡剤としての効果を殆ど示さず、嵩密度の調節が困難になる。また、本発明の目的とする調節された連続気泡の炭素多孔体を得られない。一方、上記量より多くなると、発泡倍率が高くなり過ぎて、樹脂発泡体の強度が劣り、炭化工程での材料の収縮に耐えきれず亀裂を発生しやすくなる。

本発明で用いる硬化剤(d)は、既に第2の発明で記載した公知の種々の強酸化性化合物を利用できる。

また、オキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)も、既に第2の発明で記載したオキシアルキレン化合物とグリセリンとの群から選ばれる化合物(c)を用いることができる。

ただし、化合物(c)のレゾール型フェノール樹脂100重量部に対する配合量は通常1~

第5の発明で用いることのできる活性炭素多孔体は、既に第3の発明で記載した活性炭素多孔体の特質とほとんど変わらない特質を有している。

第3の発明に既に記載の内容で集電体を形成し、電解質、セパレータと組み合わせればよい。

(第6の発明)

本発明では活性炭素多孔体からなる分極性電極を集電体と接合する。活性炭素多孔体は樹脂発泡体を炭化してなる。

以下、その製造方法を中心に詳説する。

{樹脂発泡体}

樹脂発泡体とは、例えばポリウレタン、フェノール樹脂、フルフラール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリイソシヌレート樹脂、ポリイミド樹脂、ユリア樹脂、ビラニル樹脂等の主として熱硬化性樹脂のプレポリマーと発泡剤、更に硬化剤とを混合、発泡、硬化させて得た細胞構造を有する多孔体を言う。これらの樹脂発泡体のうちでは細胞の形状が均一で製造が容易でかつ炭化、賦活した際の高収率が期待できるフェノール樹脂、な

かでもレゾールをプレポリマーとして用いるレゾール型フェノール樹脂の発泡体を用いることが好ましい。

レゾール型フェノール樹脂は既に第2の発明の説明の中にも既に記載してあるような方法に従って、フェノール類とアルデヒド類とをアルカリ触媒の存在下で反応させることにより得られる。フェノール類としては、具体的にはフェノール、クレゾール、キシレノール、及びレゾルシン等が用いられる。アルデヒド類としては具体的にはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びフルフラール等が用いられる。

アルカリ触媒としては、具体的には LiOH 、 KOH 、 NaOH 、 NH_3 、 NH_4OH 、エタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチルアミン等を挙げることができる。

樹脂発泡体を得るための発泡剤としては従来公知の種々の分解型発泡剤または蒸発型発泡剤を用いることができる。このうちでは蒸発型発泡剤を用いることが好ましい。具体的には既に第4の発

明の樹脂に対し、好ましくは10ないし100重量部配合することができる。

本発明では、第2の発明の場合と同様に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の常温で液体でかつ高沸点を有するオキシアルキレン化合物あるいはグリセリンを、好ましくは10ないし100重量部配合することができる。このような化合物を配合することにより連続気泡率が高くなり、キャパシタの性能が向上する。

また、レゾール型フェノール樹脂等の樹脂を硬化させるために、硬化剤が用いられる。この硬化剤としては従来より公知の硬化剤がプレポリマーの種類に応じて選択され使用される。プレポリマーがレゾール型フェノール樹脂の場合には、具体的には、硫酸、燐酸、塩酸、ほう酸等の無機酸、フェノールスルホン酸、トルエンスルホン酸、クレゾールスルホン酸等の有機酸が使用される。

樹脂発泡体は、例えば上記したレゾール型フェ

ノール樹脂プレポリマーに、発泡剤、硬化剤そして必要に応じて更に整泡剤や充填剤等を一挙にもしくは逐時に攪拌混合し、得られたクリーム状物を例えば保温された金型、木型もしくはダンボール内、あるいは2重帯状コンベアー上に供給し、発泡、硬化させ、必要に応じて切断することによって得ることが出来る。

これらのうちでは金型内にクリーム状物を供給し、ゆっくりした速度で徐々に発泡させると発泡体の細胞が同じ方向に並ぶため、後述の加工によりより内部抵抗値の低い分極性電極が得られるため、好ましい。

反対に例えばコンベアーベルト内で急速に発泡させた発泡体の細胞構造は不均一でかつ方向も場所により一定しないため、内部抵抗値がばらつくという問題を生じさせるおそれがあり好ましくない。

〔炭化・賦活〕

このようにして得られた樹脂発泡体は、既に第2の発明の中で説明したと同様の方法で炭化し、

明の説明中で記載したような、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等のパラフィン系炭化水素類、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、フロン123b等のハロゲン化炭化水素、エーテル及びこれらの混合物を挙げることができる。

これらの蒸発型発泡剤のレゾール型フェノール樹脂に対する配合量は、通常0.1ないし20重量部、このましくは、0.5ないし10重量部の範囲である。

本発明では、気泡形成剤として上記発泡剤の他、常温で液体の親油性化合物も使用することができる。このような親油性化合物としては、第2の発明の説明中でも記載してあるような、例えば、灯油、流動パラフィン等を挙げることができる。これらの化合物は、樹脂硬化時に蒸発、気化することなく、炭化時に樹脂から排出され、跡が気孔となる。このような化合物を用いると連続気泡率の高い炭素多孔体が得られる。

このような親油性化合物は、レゾール型フェノール樹脂プレポリマーに、発泡剤、硬化剤そして必要に応じて更に整泡剤や充填剤等を一挙にもしくは逐時に攪拌混合し、得られたクリーム状物を例えば保温された金型、木型もしくはダンボール内、あるいは2重帯状コンベアー上に供給し、発泡、硬化させ、必要に応じて切断することによって得ることが出来る。

〔炭化・賦活〕

このようにして得られた樹脂発泡体は、既に第2の発明の中で説明したと同様の方法で炭化し、

さらに賦活するとよい。

〔本発明で用いる活性炭素多孔体の特質〕

本発明で用いる活性炭素多孔体の特質は、高密度が $0.05 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあるほかは、既に第3、5の発明の説明に記載内容と同じである。

〔集電体〕

本発明では、上記のような活性炭素多孔体を分極性電極とし、導電性の良好な炭素板を集電体として両者を易炭素化接着剤で接合する。

導電性の良好な炭素板とは、電気抵抗率が $10^{-10} \sim 10^{-12} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、通常高密度が 1.4 g/cm^3 以上の黒鉛板、グラッシーカーボン板、膨張性黒鉛を圧縮成形してフェイル状にしたもの、高密度の炭素/炭素コンポジット板等を挙げることができる。このような炭素板の厚さは、少なくとも 50μ 以上、好ましくは 100μ 以上あるべきである。厚さが不足すると、キャパシタの内部抵抗が高くなる。また、接着等のキャパシタ製造

いので、続いて積層物を不活性雰囲気下で 500°C 以上の温度で炭化処理することにより、接着剤を炭素化する。炭化するための条件は、前述の活性炭素多孔体を得るための炭化条件とはほぼ同一である。炭化温度を高くし過ぎると、活性炭素多孔体の性能が低下するため、避けるべきで、好ましくは、 600 ないし 800°C の範囲で処理するべきである。

〔電解質・セパレータ〕

本発明では、上記のような分極性電極を電解質、セパレータと組み合わせて電気二重層キャパシタとする。電解質、セパレータは既に第3の発明の中で説明してあるものと同様のものを用いればよい。

〔発明の効果〕

本発明は上記のような構成でなるから、第1の発明によれば、水、溶剤等の液体成分に浸漬した場合、それらが容易に速やかに効率よく浸透し、しかも浸漬液との単位重量当りの接触面も極めて広い炭素多孔体となる。

工程において、破損を生じ易くなる。

本発明で使用する炭素及び/または易炭素化接着剤とは、容易に炭素化されやすい樹脂、例えばフラン樹脂、フェノール樹脂等を主成分とし、これに炭素粉末、例えば黒鉛粉末、活性炭粉末、カーボンブラック等、及び/または炭素繊維等を含んだ組成のものが好ましい。具体的には、特開昭63-303871号に記載されているレゾール/炭素繊維/黒鉛とからなる組成物等を例示できる。

本発明で活性炭素多孔体と、炭素板とを接着剤で接着するには、例えば、刷毛、ヘラ、スプレー、ローラー等の公知の方法を採用できる。

活性炭素多孔体及び/または炭素板に接着剤を塗布した後、両者を圧接し、好ましくは 100°C 以上、特に 130°C 以上の温度下に放置して、接着剤を硬化させる。

塗布する接着層の厚さは、薄いことが好ましく、通常は 1 mm 以下とすべきである。

上記方法で得られた積層物は導電性が充分でな

第2あるいは第4の発明によれば、連続気孔を有し、水、溶剤等の液体成分が気孔内部まで浸透する炭素多孔体を、安定的に製造でき、連続気孔の気孔径調節も可能な炭素多孔体を製造できる。

第3あるいは第5の発明によれば、静電容量が高く、製造が容易で製品品質も安定化できる電気二重層キャパシタとなる。

第6の発明によれば、内部抵抗が低く、経時劣化の少ない電気二重層キャパシタとなる。

更に詳しくいえば、第1の発明の炭素多孔体あるいは、上記のような第2の発明で得られた炭素多孔体は、連続気孔が形成されており水が容易に浸透する。この結果、水中で使用する触媒、フィルター電極等の用途に好ましく使用できる。

また、第2の発明の製造方法によれば、様々な気孔径を有する炭素多孔体が容易に得られたため、特にフィルター等の用途に対し、目的に応じて気孔の径を任意に調節できるという利点を有する。

更に、安定した製品を製造することができる等工業上の利点が多い。

第3の発明では、電気二重層コンデンサは、電極として用いた活性炭素多孔体は電解液の浸透性が優れているため、充放電が容易で、大電流を流しやすい。また、細かい気孔径を有していること、及び連続気孔率が高いため内部まで賦活されやすいことから静電容量が優れている。

また、従来の活性炭素多孔体を電極とした電気二重層コンデンサに比べ嵩比重の大きい活性炭素多孔体が得られたため強度、耐久性が優れ、且つ単位容量当りの静電容量が大きい等の利点がある。

第4の発明により製造された炭素多孔体は、連続気孔率が高く、水の浸透が容易であり、簡単な操作で水、溶剤が気泡内部に充滿する。また、前述したようにかかる炭素多孔体の嵩密度の調節は極めて容易である。

第5の発明では、電気二重層コンデンサは、電極として用いた活性炭素多孔体は電解液の浸透性が優れているため、充放電が容易で、大電流を流しやすい。また、細かい気孔径を有していること、及び連続気孔率が高いため内部まで賦活されやす

いことから静電容量が優れている。

第6の発明で、活性炭素多孔体と炭素板とを接着してなる分極性電極／集電体積層材料を用いた電気二重層キャパシタは、内部抵抗が小さく、従ってコンデンサーとしての性能が優れている。また、大電流放電の際の損失、発熱が少ない。また、いずれも炭素材料でできているため、充電の際電解液への電極の電気分解を生じず、耐久性が優れている。

〔実施例〕

以下、実施例、及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例になんら制約されるものではない。

<実施例1>

25℃における粘度が4800cpsのレゾール型フェノール樹脂（略称「レゾール樹脂」）100重量部に界面活性剤として、ヒマシ油のポリオキシエチレン2モル付加物の硫酸エステルナトリウム塩10重量部、ポリオキシアルキレンと

して、重合度が14のポリエチレングリコール（略称PEG）50重量部、及び高沸点親油性化合物として、流動パラフィン50重量部とを、3段の羽を有する攪拌器で6000回転/分の速度で5分間充分に攪拌した。その後、硬化剤として、バトールエンズルホン酸20重量部を加え、同様の攪拌速度で1分間充分に攪拌、混合後70℃エアオープン中で1時間放置して、重合体硬化物を製造した。

この重合体硬化物を電気炉に入れ、N₂雰囲気中で1.5℃/分の速度で800℃まで昇温し、同温度で1時間後、冷却し、取り出した。

また、この炭素多孔体を5%のエタノールを含む水に漬けたところ、2分後には水中に沈んでしまった。

このようにして得られた炭素多孔体の評価を表1に示す。なお、評価のうち、嵩密度（g/cm³）は炭素多孔体の重量（g）を測定し、この値を縦横、高さの寸法（cm）で割ることにより求めた。平均気孔径は、電子顕微鏡写真で気孔径を観察す

ることにより、平均値として求めた。平均細孔径は、水銀圧入法により求めた。

<実施例2>

実施例1の重合体組成物の成分のうち、流動パラフィンとポリエチレングリコールの配合比をそれぞれ80重量部に変える以外は、実施例1と同様に行った。得られた炭素多孔体の評価結果を表1に示す。

<実施例3>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、ジプロピレングリコール（略称DPG）を用いる以外は実施例1と同様にして、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を表1に示す。

<実施例4>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、ジプロピレングリコールを用いる以外は実施例2と同様にして、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を表1に示す。

<実施例5>

重合体組成物を得るため樹脂性混合物を攪拌、

混合する際の攪拌速度を6000rpmから4000rpmに変更する以外は実施例1と同様に行った。得られた炭素多孔体の性能評価結果を表1に示す。

表 1

例	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組					
成					
レゾール樹脂	100	100	100	100	100
界面活性剤	8	8	8	8	8
PEG	50	80			
DPG			50	80	
流動パラフィン	50	80	50	80	
攪拌速度(rpm)	6000	6000	6000	6000	4000
高密度(g/cm ³)	0.56	0.47	0.49	0.43	0.61
平均孔径(μ)	5	5	3	3	6
平均細孔径(μ)	1.1	1.2	0.9	1.0	2.0
粗大気泡	なし	なし	なし	なし	なし
水中沈降性	○	○	○	○	○

○:沈降する

×:沈降しない

<実施例6>

重合度14のポリエチレングリコールの代わりに、重合度が7のポリプロピレングリコール(略称PPG)を用いる以外は実施例2と同様にして、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を

123bを3重量部を配合し、ポリエチレングリコールを配合しない以外は、実施例1と同様に行った。その結果、樹脂硬化工程でフロンが気化発泡した樹脂発泡体を得られた。この樹脂発泡体を実施例1と同様にして、炭化し、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体を水に浸漬したところ、30分後も水面にあり、沈まなかった。この炭素多孔体の評価結果を表2に示す。

(以下「余白」)

表2に示す。

<実施例7>

流動パラフィンの代わりに灯油を用いる以外は、実施例2と同様にして、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を表2に示す。

<比較例1>

界面活性剤を配合しない以外は実施例1と同様に行ったところ、フェノール樹脂をエアオープンで硬化する際に流動パラフィンが相分離を生じて、重合体上部に浮きだしてきて、良好な炭素多孔体をうるることができなかった。

<比較例2>

ポリエチレングリコールを配合しない以外は、実施例1同様になったところ、比較例1と同様に樹脂をエアオープンで硬化する際に流動パラフィンが相分離を生じて、重合体上部に浮きだしてきて、良好な炭素多孔体をうるることができなかった。

<比較例3>

流動パラフィン50の重量部の代わりにフロン

表 2

例	実施例6	実施例7	比較例1	比較例3
組				
成				
レゾール樹脂	100	100	100	100
界面活性剤	8	8	8	8
PEG		50	50	50
CMC				
PPG	50			
フロン123				3
流動パラフィン	50		50	
灯油		50		
攪拌速度(rpm)	6000	6000	6000	6000
高密度(g/cm ³)	0.56	0.44	相	0.35
平均孔径(μ)	6	6	分	90
平均細孔径(μ)	9.0	1.6	離	10
粗大気泡	なし	なし		なし
水中沈降性	○	○		×

○:沈降する

×:沈降しない

<比較例4>

重合度14のポリエチレングリコールの代わりに常温で固体の重合度が50のポリエチレングリコールを用いて実施例1と同様に重合体組成物の

成形を試みた。しかし、攪拌、混合工程でポリエチレングリコールが分散せず、流動パラフィン及びポリエチレングリコールが相分離した成形品しか得られなかった。

上記の結果から、レゾール型樹脂(a)100重量部に対し、界面活性剤(b)1~10重量部、ポリエチレングリコールなどのオキシアルキレン化合物(c)50~80重量部、100℃以上の高沸点を持つ親油性化合物(B)50~80重量部とを混合、硬化させた炭化物は、水、溶剤等の液体成分に浸漬した場合、それらが容易に速やかに効率よく浸透し、しかも浸漬液との単位重量当りの接触面も極めて広いことが分かった。

<実施例8>

(活性炭素多孔体の製造)

実施例1と同様の方法によりエア-オープン中で、重合体硬化物を製造した。

この重合体硬化物をマッフル炉に入れて窒素雰囲気下、昇温速度60℃/時間で800℃まで昇温後、同温でN₂ガス/水蒸気の混合モル比が

0.8/0.2である混合ガスを流して40分間賦活処理を行った。

以上の方法で外径寸法が縦8cm×横6.5cm×厚さ0.8cm、嵩密度が0.56g/cm³、平均気孔径が20μ比表面積1200m²/gの活性炭素多孔体板を得た。

(分極性電極の製造)

上記方法で得た活性炭素多孔体の板から縦8cm×横4cm×厚さ0.8cmの板を切削した。該活性炭素多孔体の板の嵩密度の高い側と、縦8cm×横4cm×厚さ2mmのグラッシーカーボンとを、フラン樹脂/黒鉛/メタノールからなる接着剤で接合し、再度マッフル炉に入れて、600℃に昇温し、接着剤を炭化させた。

以上の方法で分極性電極集電体積層物を得た。

(キャパシタの製造)

ポリプロピレン製ケース内の中央部に厚さ50μの微俵を有するポリプロピレンシート(商品名ジュラガード)を設置し、その両側に上記方法で得た一対の分極性電極を集電体が外側にくるよう

に設置し、分極性電極、集電体、セパレーターをゴム環状体で固着した。次に該ケース内に1M/リットルのテトラエチルアンモニウムパークロレート電解質として含むプロピレンカーボネート電解液を十分に注入後、5分間放置して電解液を活性炭素多孔体に含浸させた。以上の方法でキャパシタを得た。

(性能試験)

以上の方法で得たキャパシタの静電容量と内部抵抗とを測定した。結果を表3に示す。

<実施例9>

実施例8の重合体組成物の成分のうち、流動パラフィンとポリエチレングリコールの配合比をそれぞれ80重量部に変える以外は、実施例8と同様に行った。得られた活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価結果を表3に示す。

<実施例10>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、ジプロピレングリコールを用いる以外は実施例8と同様にして、活性炭素多孔体を得た。こ

の活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価結果を表3に示す。

<実施例11>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、ジプロピレングリコールを用いる以外は実施例9と同様にして、活性炭素多孔体を得た。この活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価結果を表3に示す。

<実施例12>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、重合度が7のポリプロピレングリコールを用いる以外は実施例9と同様にして、活性炭素多孔体を得た。

評価結果を表3に示す。

<比較例5>

レゾール樹脂100重量部、硬化剤としてパラルエンスルホン酸10重量部、および発泡剤としてジクロロトリフロロエタン0.5重量部とを高速ミキサーで十分に攪拌、混合した。得られた混合物を30℃に温度調節された金型内に注入し、

表 3

例	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例5
電 極 原 料	レゾール樹脂	100	100	100	100	100
	界面活性剤	8	8	8	8	2
	DEG	50	80			
	DPG			50	80	
組 成	流動 パラフィン	50	80	50	80	50
	シクロヘキサゴン					0.5
	PPG				50	
電 極 性 状	高密度 (g/cm ³)	0.56	0.47	0.49	0.43	0.56
	気泡径 (μ)	5	5	3	3	4
	比表面積 (m ² /g)	1200	1150	1200	1100	1050
	静電容量 (F/g)	77	74	80	78	65
	内部抵抗 (Ω)	0.75	0.86	0.86	0.97	1.5

次に該金型を80℃温度調節されたエアオーブンに入れ、30分加熱して発泡させ、嵩密度が0.42g/cm³のフェノール樹脂発泡体を得た。この発泡体の細胞径は厚さ方向に60μ、縦方向に20μであった。

この板を、厚さ1cmとした後、マッフル炉に入れ、窒素雰囲気下、昇温速度60℃/時間で900℃まで昇温した後、同温度でN₂ガス/水蒸気の混合モル比が0.8/0.2である混合ガスを流して60分間賦活処理を行った。

以上の方法で、嵩密度0.4g/cm³、比表面積1150m²/g、細胞相当径が厚さ方向に50μ、縦方向に17μの活性炭素多孔体板を得た。

キャパシタの製造を試みたが、電解液が活性炭素多孔体中に浸透しなかった。

そこで、プロピレンカーボネート電解液を注入後、ケースを1Torrの減圧下に5分間放置して電解液を活性炭素多孔体に含浸させた。以上の方法でキャパシタを得た。

このキャパシタの性能評価結果を表3に示す。

上記の結果から、レゾール樹脂(a)100重量部、界面活性剤(b)50~80重量部、流動パラフィン50~80重量部、ポリエチレングリコールなどのオキシアルキレン化合物50~80重量部から水中油型混合物を形成後、レゾール樹脂(a)を硬化、炭化、賦活した活性炭素多孔体を、分極性電極のイオン吸引体として用いた電気二重層キャパシタは、静電容量が高く、内部抵抗は低く、製造が容易で製品品質も安定化できる電気二重層キャパシタとなることが分かった。

<実施例13>

25℃における粘度が4800cpsのレゾール樹脂100重量部に、蒸発型発泡剤として、ペンタン1重量部を、高沸点液状水溶性化合物として、重合度が14のポリエチレングリコール20重量部を加え、3段の枝状攪拌翼を備えた攪拌器で、600回転/分の速度で2分間充分に混合した。その後、硬化剤として、パトリスエンスルホン酸10重量部を加え、同様の攪拌速度で1分間充分に攪拌、混合後、70度のエアオーブンの

に30分放置して、フェノール樹脂発泡体硬化物を得た。

このフェノール樹脂発泡体硬化物を実施例1と同様にして電気炉で昇温し、冷却し、取り出した。

このようにして得られた炭素多孔体を実施例1と同様に評価した。

結果を表4に示す。

また、水浸透性の評価も行った。水浸透性の評価方法は、試料を水の入ったビーカーに入れ金網で水中に沈め、次に、そのビーカーをデシケータに入れ、水流アスピレータでデシケータ内を減圧して10分間放置後ビーカーを取り出して試料の状態を観察する。試料が水中に沈んだ状態にあるのを○、水面に存在する状態を×とした。

<実施例14、15>

実施例13において、ポリエチレングリコールの配合量をそれぞれ10重量部、30重量部とする以外は実施例1と同様に行った。この炭素多孔体の評価結果を表4に示す。

<実施例16>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、ジプロピレングリコールを用いる以外は実施例13と同様にして、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を表4に示す。

表 4

例	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
組	100	100	100	100
成	1	1	1	1
PEG	20	10	30	
DPG				20
硬化剤	10	10	10	10
高密度	0.48	0.55	0.39	0.45
平均孔径(μ)	55	60	45	60
平均細孔径(μ)	10	4	20	16
水浸透性	○	○	○	○

○：水中に沈降 ×：水面に浮かぶ

<実施例17>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、重合度が7のポリプロピレングリコールを用いる以外は実施例13と同様にして、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を表5に示す。

実施例13において、ペンタンの配合量をそれぞれ2重量部、または3重量部に変更する以外は実施例13と同様に行った。

この炭素多孔体の評価結果を表5に示す。

<比較例6>

ポリエチレングリコールを配合しない以外は実施例13と同様に行い、炭素多孔体を得た。この炭素多孔体の評価結果を表5に示す。

表 5

例	実施例17	実施例18	実施例19	比較例6
組	100	100	100	100
成	1	2	3	1
PEG		20	20	
PPG	20			
硬化剤	10	10	10	10
高密度	0.49	0.34	0.21	0.59
平均孔径(μ)	50	65	80	85
平均細孔径(μ)	10	10	14	<5
水浸透性	○	○	○	×

○：水中に沈降 ×：水面に浮かぶ

上記の結果からレゾール樹脂(a)100重量

部に対し、ペンタン1重量部、ポリエチレングリコールあるいはジプロピレングリコールを10~30重量部、及びバタトルエンスルホン酸10重量部を攪拌、発泡、硬化、炭化して得た炭化物は、水、溶剤等の液体成分に浸漬した場合、それらが容易に速やかに効率よく浸透し、しかも浸漬液との単位重量当りの接触面も極めて広いことが分かった。

<実施例20>

(活性炭素多孔体の製造)

実施例13と同様の方法によりエアオープン中でフェノール樹脂発泡体硬化物を得た。

次いで、実施例8と同様にして活性炭素多孔体を得た。

嵩密度が0.43 g/cm³、平均孔径が50 μ 、比表面積1280 m²/gの活性炭素多孔体を得た。

(分極性電極の製造)

実施例8と同様にして分極性電極を製造した。

(キャパシタの製造)

実施例8と同様の方法でキャパシタを得た。キャパシタの評価結果を表6に示す。

<実施例21、22>

実施例20において、ポリエチレングリコールの配合量をそれぞれ10重量部、30重量部とする以外は実施例20と同様に行った。このようにして得た活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価結果を表6に示す。

<実施例23>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、ジプロピレングリコールを用いる以外は実施例20と同様にして、活性炭素多孔体を得た。

この活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価結果を表6に示す。

<実施例24>

重合度が14のポリエチレングリコールの代わりに、重合度が7のポリプロピレングリコールを用いる以外は実施例20と同様にして、活性炭素多孔体を得た。

この活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価

結果を表6に示す。

<比較例7>

ポリエチレングリコールを配合しない以外は実施例20と同様に行い、活性炭素多孔体を得た。

この活性炭素多孔体を用いたキャパシタの評価結果を表6に示す。

(以下、「余白」)

表 6

例	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	比較例7
電極原料組成	レゾール樹脂 ペンタン PEG DPG PPG	100 1 10	100 1 30	100 1 20	100 1 20	100 1
電極特性	真密度 (g/cm^3) 細胞径 (μ) 細孔径 (μ) 比表面積 (m^2/g)	0.43 55 10 1280	0.53 60 6 1260	0.36 45 20 1250	0.42 60 16 1220	0.45 50 10 1200
静電容量 (F/g)	66	62	64	62	60	51
内部抵抗	1.0	1.8	1.8	1.8	1.8	3.8

<比較例8>

ポリエチレングリコールの量を20重量部から100重量部に変える以外は実施例1と同様に行

ったが、樹脂が硬化せず、気泡が破壊されて良好な発泡体を得られなかった。

レゾール樹脂(a)100重量部に対し、ペンタン1重量部、ポリエチレングリコールのようなオキシアルキレン化合物10~300重量部、パラトルエンスルホン酸10重量部を攪拌、混合、発泡、硬化、炭化、賦活した炭化物をイオン吸引体に用いた電気二重層キャパシタは、静電容量が大きく内部抵抗は低く、製造が容易で製品品質も安定化できる電気二重層キャパシタとなることが分かった。

<実施例25>

(活性炭素多孔体の製造)

レゾール樹脂100重量部、硬化剤としてパラトルエンスルホン酸10重量部、および発泡剤としてジクロロトリフロロエタン0.5重量部とを高遠ミキサーで充分に攪拌、混合した。

得られた混合物を30℃に温度調節された金型内に注入し、次に該金型を80℃に温度調節されたエアオーブン内に入れ、30分加熱して発泡

させ、外径寸法が縦30cm×横30cm×厚さ6cm、真密度が0.42g/cm³のフェノール樹脂発泡体板を得た。この発泡体の細胞径は厚さ方向に60 μ 、横方向に20 μ であった。

この板を厚さ方向に5分割して、厚さを1cmとした後、マッフル炉に入れ窒素雰囲気下、昇温速度60℃/時間で900℃まで昇温した後、同温度でN₂ガス/水蒸気の混合モル比が0.8/0.2である混合ガスを流して60分間賦活処理を行った。

以上の方法で、外径寸法が縦25cm×横25cm×厚さ0.8cm、真密度0.4g/cm³、比表面積1250m²/gの活性炭素多孔板を得た。(分極性電極と集合電極との接着)

以上の方法で得た分極性電極に、レゾール樹脂100重量部、黒鉛粉末50重量部、炭素繊維粉末50重量部とからなる接着剤を塗布した。次に縦12cm、横4cm、厚さ2mmの黒鉛板を圧着し、130℃のエアオーブン中に5時間放置して、積層物を作製した。この積層物をマッフル

炉に入れ窒素雰囲気下、昇温速度2℃/分で700℃まで昇温した後、同温度で30分間放置後冷却して取り出した。活性炭素多孔体と黒鉛板はしっかりと接着していた。

(性能試験)

以上の方法で得た分極性電極/集電体積層物の電気抵抗値を測定した。

結果を表7に示す。

<実施例26>

炭素板として、黒鉛板の代わりに、厚さ500μの膨張性黒鉛を圧縮成形したフォイルを用いる以外は実施例25と同様におこなった。結果を表7に示す。

<実施例27>

炭素板として、黒鉛板の代わりに厚さ2mmのグラッシーカーボン板を用いる以外は実施例25と同様におこなった。結果を表7に示す。

<比較例9>

接着剤を用いずに黒鉛板と活性炭素多孔体とをゴムバンドで止めた状態で電気抵抗値を測定し

た。結果を表7に示す。

<比較例10>

接着剤として、エポキシ樹脂30重量部に銀粉70重量部を混合した接着剤を用い、積層物を炭化処理しない以外は実施例1と同様に行った。

結果を表7に示す。

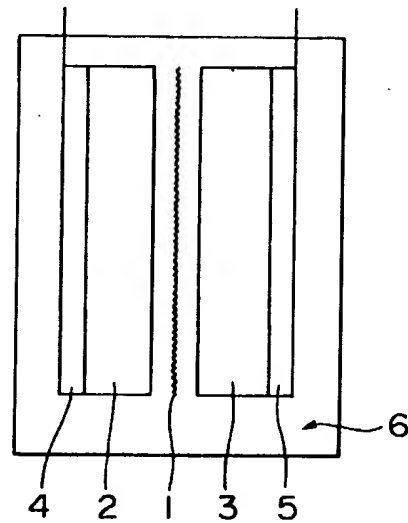
表7

例	実施例25	実施例26	実施例27	比較例9	比較例10
電気抵抗値(Ω)	0.03	0.04	0.04	0.10	0.08

上記の結果から活性炭素多孔体からなるイオン吸引体と、導電性良好な炭素板からなる集合電極とを易炭素化接着剤で接着した材質は極めて電気抵抗が低いことが分かった。従って、このような材質を応用した電気二重層キャパシタは内部抵抗が低く、経時劣化の少ないことも分かった。

4. 図面の簡単な説明

図1は本発明の1実施例を示す断面概要図である。



第1図

- 1・・・セパレータ 2, 3・・・分極性電極
4, 5・・・集電体 6・・・電解液

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 佐藤 宗徳

同 遠山 勉

同 松倉 秀実